

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—110693

⑬ Int. Cl.³

C 07 F 7/08
7/18
7/22

識別記号

庁内整理番号

7329—4H
7329—4H
7329—4H

⑭ 公開 昭和56年(1981)9月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ アリルカルボン酸誘導体

⑯ 特 願 昭55—14170

⑰ 出 願 昭55(1980)2月7日

⑱ 発 明 者 櫻井英樹
仙台市中山三丁目4番28号

⑲ 発 明 者 細見彰

仙台市八幡三丁目10番20の415号

⑳ 出 願 人 櫻井英樹

仙台市中山三丁目4番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

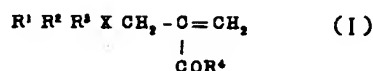
明 細 書

1 発明の名称

アリルカルボン酸誘導体

2 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(式中、Xはケイ素原子またはスズ原子、R¹、R²およびR³はアルキル基、アリール基またはアラルキル基、R⁴はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシロキシ基またはハロゲン原子を表わす。)

で示されるアリルカルボン酸誘導体。

3 発明の詳細な説明

本発明はアリルカルボン酸誘導体に関するものである。

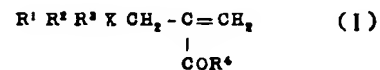
カルボニル化合物のγ-カルボエトキシアリレーションは、細胞毒性を有する様な天然のセスキテルペンまたはその類似化合物を合成する

際の重要なα-メチレン-γ-ブチロラクトン合成のための一般的な段階である。

先に、本発明者等はアリルシランおよびアリルスタンナが二重結合との反応の合成中間体として有用であることを見出し、提案した。

本発明者等は、有機ケイ素およびスズ化合物の化学を引きつづき研究している過程で、上記目的に好適な化合物の合成に成功し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は一般式 (I)



(式中、Xはケイ素原子またはスズ原子、R¹、R²およびR³はアルキル基、アリール基またはアラルキル基、R⁴はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシロキシ基またはハロゲン原子を表わす。)

で示されるアリルカルボン酸誘導体に存する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に係わる化合物の一般式(I)において、 R^1 , R^2 , R^3 はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル等のアリアル基またはベンジル等のアラールキル基である。

R^4 は、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ等のアリールオキシ基、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ等のトリアルキルシロキシ基または塩素、臭素等のハロゲン原子である。

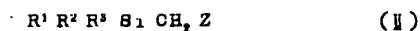
前記一般式(I)で示されるアリルカルボン酸誘導体のうち珪素を含むものとしては、例えば2-カルボキシアリルトリメチルシラン、2-カルボキシアリルトリフェニルシラン、2-メトキシカルボニルアリルトリメチルシラン、2-エトキシカルボニルアリルトリメチルシラン、2-ブトキシカルボニルアリルトリメチルシラン、2-エトキシカルボニルアリルトリエチルシラン、2-エトキシカルボニルアリルトリベンジルシラン、2-トリメチルシロキシカルボ

ニルアリルトリメチルシラン、2-トリエチルシロキシカルボニルアリルトリメチルシラン、2-トリメチルシロキシカルボニルアリルトリフェニルシラン、2-クロロカルボニルアリルトリメチルシラン、2-プロモカルボニルアリルトリメチルシラン等が挙げられる。

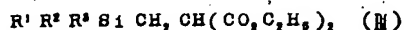
また、前記一般式(I)で示されるアリルカルボン酸誘導体のうち錫を含むものとしては、例えば2-カルボキシアリルトリメチルスタナン、2-カルボキシアリルトリフェニルスタナン、2-メトキシカルボニルアリルトリメチルスタナン、2-エトキシカルボニルアリルトリメチルスタナン、2-ブトキシカルボニルアリルトリメチルスタナン、2-エトキシカルボニルアリルトリエチルスタナン、2-エトキシカルボニルアリルトリベンジルスタナン、2-トリメチルシロキシカルボニルアリルトリメチルスタナン、2-トリエチルシロキシカルボニルアリルトリメチルスタナン、2-トリメチルシロキシカルボニルアリルトリ

フェニルスタナン、2-クロロカルボニルアリルトリメチルスタナン、2-プロモカルボニルアリルトリメチルスタナン等が挙げられる。

本発明に係わるアリルカルボン酸誘導体は、例えば実施例にも示した様にマロン酸ジエチルをエタノール中でナトリウムエトキシドと反応させ、次いで一般式(II)



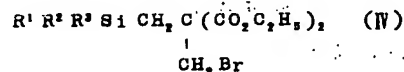
〔式中、 R^1 , R^2 および R^3 は一般式(I)におけると同義とし、Zはハロゲン原子を表わす。〕で示されるハロメチルシラン誘導体と反応させて一般式(III)



〔式中、 R^1 , R^2 および R^3 は一般式(I)におけると同義とする。〕

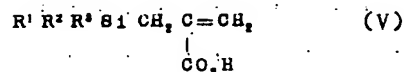
で示される2,2-ジエトキシカルボニルエチルシラン誘導体とし、ベンゼン中で水素化ナトリ

ウムと反応させた後、ジブロモメタンと反応させて一般式(IV)



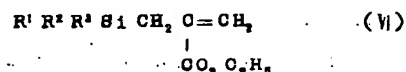
〔式中、 R^1 , R^2 および R^3 は一般式(I)におけると同義とする。〕

で示される2,2-ジエトキシカルボニル-2-ブロモメチルエチルシラン誘導体とし、これを水-エタノール中で水酸化カリウムで処理すると、一般式(V)



〔式中、 R^1 , R^2 および R^3 は一般式(I)におけると同義とする。〕

で示される2-カルボキシアリルシラン誘導体および一般式(VI)



〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は一般式(I)におけると同義とする。〕

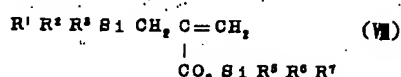
で示される α -エトキシカルボニルアリルシラン誘導体を得られる。

上記一般式(V)で示される α -カルボキシアリルシラン誘導体を、ピリジンおよびエチルエーテル中で、一般式(VI)



〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はアルキル基を表わす。〕

で示されるトリアルキルクロロシランを反応させると、一般式(VII)



〔式中、 $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ一般式(I)および(VI)におけると同義とする。〕

で示される α -トリアルキルシロキシカルボニルアリルシラン誘導体を得られる。

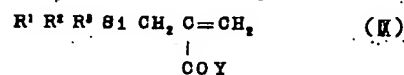
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ一般式(I)および(X)と同義とする。〕

で示される α -アルコキシまたはアリーロキシカルボニルアリルシラン誘導体を得られる。

また錫を含むアリルカルボン酸誘導体は、Xがケイ素である場合について以上に詳述した方法で、Xをスズに変えた他は全く同様にして行えば製造することができる。

本発明に係わるアリルカルボン酸誘導体のうち、 R^4 がアルコキシ基、アリーロキシ基およびトリアルキルシロキシ基であるものについては、例えば参考例にも示す様に、親電子中心に α -アルコキシカルボニルアリル基を導入する試薬として有用である。この生成物は、前述した重要な化合物である α -メチレン γ -ブチロラクトンに導くことができる。また、 R^4 がヒドロキシ基およびハロゲン原子であるものは、上記 R^4 がアルコキシ基、アリーロキシ基およびトリアルキルシロキシ基であるものの製造用中間体として有用である。

また、一般式(V)で示される α -カルボキシアリルシラン誘導体を、チオニルヘリドと反応させると、一般式(X)



〔式中、Yはハロゲン原子を表わす。〕

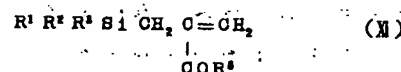
で示される α -ハロカルボニルアリルシラン誘導体を得られる。

さらに、一般式(X)で示される α -カルボキシアリルシラン誘導体を、テトラヒドロフラン中で一般式(X)



〔式中、 R^4 はアルコキシ基またはアリーロキシ基を表わす。〕

で示されるリチウム化合物と反応させれば、一般式(XI)



以下に実施例および参考例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により何等の限定も受けるものではない。

実施例1

$Me_3SiCH_2C \equiv CH_2$ および $Me_3SiCH_2C \equiv CH_2$ の合成

CO_2H CO_2Et

(Me:メチル基, Et:エチル基)

窒素気流下、2ℓ三ツ口フラスコ中でナトリウム23g(1.0mol)を無水エタノール500mlに少量ずつ加え、ナトリウムエトキシド(1.0mol)のエタノール溶液を調製し、この中へマロン酸ジエチル168g(1.05mol)を30分間かかつかくはんしながら滴下する。滴下後おだやかに30分加熱を続ける。このように調製したナトリウムマロン酸ジエチルのエタノール溶液に、クロロトリメチルシラン123g(1.0mol)を2時間かかつかくはんしながら滴下する。その後24時間加熱撹拌後、減圧下反応混合物を濃縮する。濃縮物に水250mlを加え、エチルエーテル100mlで2回、ベンゼン100mlで

／回抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を蒸留によつて除き残渣を減圧下蒸留するとトリメチルシリルメチルマロン酸ジエチルが得られる。沸点 $118-122^{\circ}\text{C} / 13\text{ mmHg}$ (文献値 $119^{\circ}\text{C} / 13\text{ mmHg}$ L. H. ソマー等ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ 76巻 1609頁 1954年アメリカ国参照) 収量 19.8 g (収率 81%)。このようにして得られたシリルメチル化されたマロン酸ジエチル 25.4 g (0.1 mol)を、ベンゼン 70 ml 中に分散した水素化ナトリウム (50% 油中) 5.3 g (0.11 mol)に入れ水素ガスの発生が止む迄 1.5 時間攪拌を続ける。反応混合物にジプロモetan 2.6 g (0.15 mol)を加え、加熱攪拌を 5 時間続けた後、生じた塩を濾過する。塩は水 50 ml に溶かし、エーテル 50 ml で 2 回、ベンゼン 50 ml で 1 回抽出する。濾液および抽出液を合せ、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去し、残渣を減圧蒸留するとプロモメチル (トリメチルシリルメチル) マロン酸

ジエチルが得られる。沸点 $99^{\circ}\text{C} / 1.5\text{ mmHg}$ 、収量 27.1 g (収率 84%) 得られたプロモメチル (トリメチルシリルメチル) マロン酸ジエチル 63 g (0.186 mol)を 85% 水酸化カリウム 39.6 g (0.6 mol) ; 水 50 ml およびエタノール 300 ml 中に入れ 2.5 時間加熱攪拌する。反応液を冷却後、濃塩酸 60 ml を加え酸性に戻した後減圧下濃縮する。ヘキサン、エチルエーテルで抽出後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去する。残渣を減圧蒸留すると α -エトキシカルボニルアリルトリメチルシラン (収量 5.1 g 、収率 15%)、と α -カルボキシアリルトリメチルシラン (収量 19.4 g 、収率 52%) が各々純粋に得られた。 α -エトキシカルボニルアリルトリメチルシランを塩酸酸性エタノールと反応すると、定量的に α -カルボキシアリルトリメチルシランに変換できる。

物性値、スペクトルデータ

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$: 液体、沸点 $118-122^{\circ}\text{C} / 13\text{ mmHg}$,

$\text{NMR}\delta(\text{CCl}_4)$: $-0.06(\text{s}, 9\text{H})$, $1.04(\text{d}, \text{J}=7.5\text{Hz}, 2\text{H})$, $1.21(\text{t}, \text{J}=6.5\text{Hz}, 6\text{H})$, $3.18(\text{t}, \text{J}=7.5\text{Hz}, 1\text{H})$, $4.09(\text{q}, \text{J}=6.5\text{Hz}, 4\text{H})$ ppm

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$: 液体、沸点 $99^{\circ}\text{C} / 1.5\text{ mmHg}$,
 CH_2Br

$\text{NMR}\delta(\text{CCl}_4)$: $-0.10(\text{s}, 9\text{H})$, $1.15(\text{t}, \text{J}=6.5\text{Hz}, 6\text{H})$, $1.27(\text{s}, 2\text{H})$, $3.65(\text{s}, 2\text{H})$, $4.10(\text{q}, \text{J}=6.5\text{Hz}, 4\text{H})$ ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1})(\text{neat})$: $2930, 2870, 1720, 1450, 1365, 1280, 1245, 1180, 1160, 1090, 1045, 1035, 840, 765, 670$

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CCO}_2\text{H}$: 液体、沸点 $88-89^{\circ}\text{C} / 2\text{ mmHg}$,
 CH_2

$\text{NMR}\delta(\text{CCl}_4)$: $-0.10(\text{s}, 9\text{H})$, $1.75(\text{brs}, 2\text{H})$, $5.39(\text{m}, 1\text{H})$, $6.12(\text{m}, 1\text{H})$, $12.27(\text{bs}, 1\text{H})$ ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: $3200, 2930, 2870, 1688, 1612, 1435, 1320, 1300, 1250, 1205, 1160, 1095, 930, 850$

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CCO}_2\text{Et}$: 液体、沸点 $35-40^{\circ}\text{C} / 2\text{ mmHg}$,
 CH_2

$\text{NMR}\delta(\text{CCl}_4)$: $-0.02(\text{s}, 9\text{H})$, $1.28(\text{t}, \text{J}=6.5\text{Hz}, 3\text{H})$, $1.80(\text{bs}, 2\text{H})$, $4.14(\text{q}, \text{J}=6.5\text{Hz}, 2\text{H})$, $5.23(\text{m}, 1\text{H})$, $5.89(\text{m}, 1\text{H})$ ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: $2930, 2860, 1725, 1620, 1460, 1445, 1410, 1360, 1390, 1235, 1170, 1150, 1085, 1010, 940, 905, 830, 800, 750, 690, 680$

実施例 2

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ の合成
 CO_2SiMe_3

α -カルボキシアリルトリメチルシラン 7.9 g (0.05 mol) とトリメチルクロロシラン 5.4 g (0.05 mol) の乾燥エーテル (50 ml) 溶液にピリジン 4.5 g (0.055 mol) をゆつくり滴下し、室温下、 30 分間攪拌する。生成

する白色塩をすばやく濾過し、母液から溶媒を蒸留により除き、残渣を減圧下蒸留する。沸点 $75^{\circ}\text{C}/11\text{ mmHg}$ 、収量 1.0 g (収率 96%)

$\text{NMR}(\delta, \text{CCl}_4)$: $-0.08(\text{s}, 9\text{H}), 0.21(\text{s}, 9\text{H}), 1.74(\text{bs}, 2\text{H}), 5.28(\text{m}, 1\text{H}), 5.92(\text{m}, 1\text{H})$
ppm
 $\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: $2940, 2890, 1695, 1619, 1420, 1395, 1337, 1317, 1255, 1190, 1100, 960, 927, 885, 850, 765, 740, 700$

実施例 3

$\text{Me}_3\text{SiOH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ の合成
 COCl

2-カルボキシアリルトリメチルシラン 15.9 g (0.10 mol) 塩化チオニル 35.7 g (0.30 mol) と混ぜ、4時間油浴で加熱撹拌後、反応混合物を減圧下蒸留するとβ-クロロカルボニルアリルトリメチルシランが純粋に得られる。沸点 $74^{\circ}\text{C}/4\text{ mmHg}$ 。収量 4.0 g (収率 79%)

乾燥後、減圧蒸留する。沸点 $62-64^{\circ}\text{C}/6\text{ mmHg}$ 、収量 8.2 g (収率 77%)

$\text{NMR}(\delta, \text{CCl}_4)$: $-0.01(\text{s}, 9\text{H}), 1.47(\text{s}, 9\text{H}), 1.76(\text{bs}, 2\text{H}), 5.19(\text{m}, 1\text{H}), 5.81(\text{m}, 1\text{H})$
ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: $3090, 2994, 2938, 2884, 1705, 1610, 1470, 1448, 1408, 1382, 1360, 1322, 1302, 1243, 1200, 1155, 1095, 956, 915, 846$

参考例 1 (2-エトキシカルボニルアリルトリメチルシランとアセタールの反応例)

2-エトキシカルボニルアリルトリメチルシランとn-バレロアルデヒドジメチルアセタールとの反応

窒素雰囲気下、n-バレロアルデヒドジメチルアセタール 50.8 mmol (3.8 mmol) の塩化メチレン (8 ml) 溶液を 0°C に冷却し、四塩化チタン 0.44 ml (4 mmol) を滴下する。撹拌しながら更に2-エトキシカルボニルアリルトリメチルシラン 18.2 mmol (1.0 mmol) の塩化メチ

$\text{NMR}(\delta, \text{CCl}_4)$: $0.11(\text{s}, 9\text{H}), 1.92(\text{bs}, 2\text{H}), 5.73(\text{bs}, 1\text{H}), 6.35(\text{bs}, 1\text{H})$ ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: $2946, 2890, 1743, 1610, 1410, 1380, 1275, 1248, 1160, 1116, 962, 935, 895, 850, 769, 757, 701, 684, 638, 615$

実施例 4

$\text{Me}_3\text{SiOH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ の合成
 $\text{CO}_2\text{-t-Bu}$

窒素気流下t-ブチルアルコール 3.70 g (0.05 mol) のTHF (テトラヒドロフラン) 溶液 (75 ml) にn-ブチルリチウム (1.22 N ヘキサン溶液) 44 ml (0.055 mol) を5分間で滴下する。30分室温で撹拌後、2-クロロカルボニルアリルトリメチルシラン 8.84 g (0.05 mol) のTHF溶液 (50 ml) を滴下する。反応混合物を1時間加熱還流後 0°C に冷却し、水 100 ml を加え、エーテル 50 ml で3回抽出する。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾

レン (2 ml) 溶液を加え1時間反応を続ける。反応混合物へ水 (3 ml) とエーテル (20 ml) を加え1.2分撹拌する。有機層を分液し、炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下濃縮し、残渣から薄層クロマトグラフィー (シリカゲル) を用いて純粋な2-エトキシカルボニル-4-メトキシ-1-オクテンを単離する。(ヘキサン: エーテル = 9:2、Rf値 0.5)、収量 17.8 mmol (収率 85%)。

$\text{NMR}(\delta, \text{CCl}_4)$: $0.89(\text{m}, 3\text{H}), 1.29(\text{t}, J=7.4\text{ Hz}, 3\text{H}), 1.33(\text{m}, 6\text{H}), 2.32-2.42(\text{m}, 2\text{H}), 3.25(\text{s}, 3\text{H}), 3.26(\text{m}, 1\text{H}), 4.15(\text{q}, J=7.4\text{ Hz}, 2\text{H}), 5.52(\text{m}, 1\text{H}), 6.08(\text{m}, 1\text{H})$ ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: $2980, 2960, 2940, 2880, 2860, 2830, 1724, 1634, 1469, 1376, 1336, 1313, 1196, 1164, 1106, 1038, 953$

このようにして得られた2-エトキシカルボ

ニル-ターメトキシ-ノ-オクテン/0.7g
(0.5 mmol) の四塩化炭素(2 ml) 溶液を、
アリルトリメチルシラン/0.3g (1.6 mmol)
とヨウ素330mg (1.3 mmol) の四塩化炭素
(2 ml) 中での反応により調製したヨードトリ
メチルシランに滴下し、室温で13.5時間、
50°Cで13時間加熱撹拌を行う。冷却後メタノ
ール(5 ml)を加えて10分間撹拌し、減圧下
反応混合物を濃縮し、シリカゲル薄層クロマト
グラフィーを用いて残渣から生成物を単離した。
ヘキサン:エーテル=3:1の溶液でR_f値
0.6にターエトキシカルボニル-ター-ヨード
ノ-オクテン5.0mg (3.2%収率)、およびR_f
値0.3-0.4にター-ノ-ブチル-α-メチレン
-γ-ブチロラクトン2.3mg (収率30%)を得た。




参考例2 (ターエトキシカルボニルアリルトリ
メチルシランとアルデヒドとの反応例)
(ターエトキシカルボニルアリルトリメチルシ
ランとノ-バレロアルデヒドとの反応)

0°Cでノ-バレロアルデヒド9.8mg (1.1
mmol) の塩化メチレン(2 ml) 溶液に塩化第
二スズ0.12g (1 mmol)を加え、続いてター
エトキシカルボニルアリルトリメチルシラン
9.5mg (0.5 mmol) の塩化メチレン(2 ml)
溶液を加え、0°Cで1時間、室温で7時間撹拌す
る。反応混合物を加水分解し、エーテル抽出後、
有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、水の層で
洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮
する。シリカゲル薄層クロマトグラフィーを用
いて(ヘキサン:エーテル=3:1、R_f値
0.4)純粋なα-メチレン-γ-(ノ-ブチル)
-γ-ブチロラクトン/5.8mg (収率20%)を得
る。

参考例3~10

参考例1または2において、アリルシラン、
求電子試薬、ルイス酸、反応条件を表1に示し
た様に換え、表1に示した生成物を表1に示し
た収率で得た。

表1

参考例	アリルシラン	求電子試薬	ルイス酸	反応条件	生成物	
					種類	(収率%)
1	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ CO_2Et	$\text{MeCH}(\text{OMe})_2$	TiCl_4	0°C, 6h	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CHMe}$ EtO_2C OEt	(89)
3	"	$\text{EtCH}(\text{OMe})_2$	TiCl_4	0°C, 5min 更に25°C, 30min	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CHEt}$ EtO_2C OMe	(54)
4	"	$n\text{-BuCH}(\text{OMe})_2$	TiCl_4	0°C, 1/h	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH-n-Bu}$ EtO_2C OMe	(85)
5	"	$1\text{-BuCH}(\text{OMe})_2$	TiCl_4	0°C, 7h	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH-1-Bu}$ EtO_2C OMe	(76)
6	"	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OMe})_2$	TiCl_4	0°C, 8h 更に25°C, 1/h	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$ EtO_2C OMe	(42)
7	"	$\text{PhCH}(\text{OMe})_2$	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0°C, 8h	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CHPh}$ EtO_2C OMe	(89)
8	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CO}_2\text{-t-Bu}$	$\text{PhCH}(\text{OMe})_2$	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0°C, 4h	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CHPh}$ $\text{t-BuO}_2\text{C}$ OMe	(67)
9	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ CO_2SiMe_3	$\text{PhCH}(\text{OMe})_2$	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0°C, 8h 注1)	Ph 	(54)
2	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ CO_2Et	$n\text{-BuCHO}$	TiCl_4	0°C, 25°C, 3h	$n\text{-Bu}$ 	(25)
10	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CO}_2\text{-t-Bu}$	$n\text{-BuCHO}$	TiCl_4	0°C 室温, 4.5h	$n\text{-Bu}$ 	(23)

注1: メタノリシス後四塩化炭素中ヨードトリメチルシランで脱メチル(50°C, 2h)

実施例 5

2-エトキシカルボニルアリルトリメチルスタンナンの合成

無水エタノール (80 ml) 中ナトリウム 1.6 g (0.07 mol) との反応でナトリウムエトキシドを調製し、マロン酸ジエチル 11.0 g (0.07 mol) を入れ30分加熱撹拌する。この溶液に (ヨードメチル) トリメチルスタンナン 20 g (0.07 mol) を加え24時間加熱撹拌後減圧下濃縮する。濃縮物に水 200 ml を加え、エチルエーテル (50 ml × 3) ベンゼン (50 ml) の順に抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、蒸留により溶媒を留去する。残渣を減圧下蒸留すると、トリメチルスタニルメチルマロン酸ジエチル 10.0 g (収率 45%) が得られる。

次いでトリメチルスタニルメチルマロン酸ジエチル 8.9 g (0.026 mol)、水素化ナトリウム (50% 油性) 1.54 g (0.032 mol)、ジブロモメタン 9.04 g (0.052 mol)、乾

燥ベンゼンから実施例 1 と同様の操作によりトリメチルスタニルメチル (ブロモメチル) マロン酸ジエチル 6.5 g (収率 60%) を得る。得られたブロモメチルマロン酸ジエチル誘導体 0.43 g (1 mmol) を水酸化ナトリウム 0.23 g (1 mmol) の無水エタノール (5 ml) 溶液と加熱還流を10時間行い、反応混合物を塩酸酸性にしヘキサン、エーテルを用いて抽出する。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣を減圧蒸留すると2-エトキシカルボニルアリルトリメチルスタンナン 69.2 mg (収率 25%) が得られる。

$\text{Me}_3\text{SnCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$: 液体、沸点 $95-104^\circ/\text{mmHg}$

$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{CCl}_4)$: 0.08 (s, 9H), 1.15 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H), 1.36 (t, $J=7\text{Hz}$, 6H), 3.42 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 4.12 (q, $J=7\text{Hz}$, 4H) ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: 2950, 2870, 1740, 1465, 1445, 1360, 1320, 1290, 1215, 1165, 1140, 1080, 1040, 1010, 840, 750

$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$: 液体、沸点 $116-125^\circ/0.7\text{mmHg}$
 CH_2Br

$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{CCl}_4)$: 0.08 (s, 9H), 1.28 (t, $J=7\text{Hz}$, 6H), 1.36 (s, 2H), 3.74 (s, 2H), 4.20 (q, $J=7\text{Hz}$, 4H) ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: 2950, 2870, 1740, 1460, 1440, 1420, 1385, 1360, 1290, 1260, 1230, 1160, 1150, 1082, 1040, 1010, 845, 755, 720

$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$: 液体、沸点 $67-68^\circ/1\text{mmHg}$
 CO_2Et

$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{CCl}_4)$: 0.11 (s, 9H), 1.33 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H), 1.97 (bs, 2H), 4.17 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H), 5.27 (m, 1H), 5.75 (m, 1H) ppm

$\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{neat})$: 2950, 2880, 1720, 1620, 1312, 1290, 1170, 1080, 1020, 895, 745